

JP04/014049

17.09.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

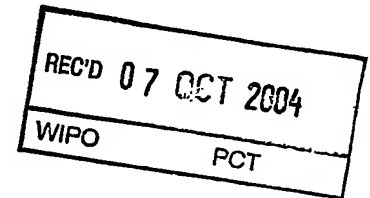
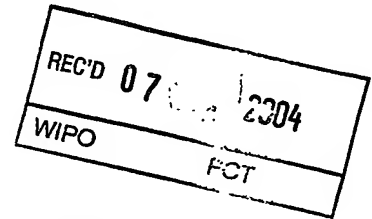
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月17日

出願番号  
Application Number: 特願2003-357993  
[ST. 10/C]: [JP2003-357993]

出願人  
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

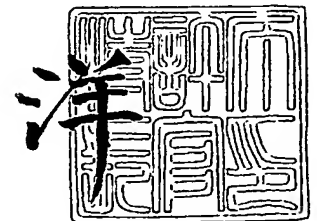


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TU151017A2  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 18/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア  
                                ルズ磯原工場内  
    【氏名】 矢部 淳司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア  
                                ルズ磯原工場内  
    【氏名】 関口 淳之輔  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア  
                                ルズ磯原工場内  
    【氏名】 伊森 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市辻子 3 - 2 - 1 日鉱メタルプレーティング株式会  
                                社高槻工場内  
    【氏名】 藤平 善久  
【特許出願人】  
    【識別番号】 591007860  
    【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ  
【代理人】  
    【識別番号】 100094709  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 加々美 紀雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100116713  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 正己  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117145  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小松 純  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013491  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0101216

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

還元剤として第一の還元剤とともに、第二の還元剤としてホスフィン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することを特徴とする無電解銅めっき液。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の無電解銅めっき液を用いてめっきを行なうことを特徴とする無電解銅めっき方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】無電解銅めっき液

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に半導体ウェハー等の鏡面上で無電解銅めっきを行う際に用いる無電解銅めっき液、およびこのめっき液を用いた無電解銅めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ULSI微細配線の銅の成膜方法として、無電解銅めっき法は現行のスパッタリング法、電気銅めっき法に替わるものとして期待されている。

従来、半導体ウェハーのような鏡面上に無電解銅めっきを行った場合、めっきの反応性が低く、基板全面に均一なめっきを行うことは困難であった。例えば、無電解銅めっき法を使用するにあたっての現状の問題点として、窒化タンタルなどのバリアメタル層上に銅を成膜した際のめっきの均一性や密着力の弱さが挙げられる。

【0003】

無電解銅めっき液の還元剤としては、ホルマリンが一般的であるが、人体や環境への悪影響があるため、その代替として反応機構が類似しているグリオキシル酸の使用が近年検討されている。グリオキシル酸を還元剤として使用した無電解銅めっき液が特許文献1に開示されている。

【特許文献1】特開2002-249879号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上で無電解銅めっきを行う際に、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、無電解銅めっき液に第一の還元剤（例えばホルマリン、グリオキシル酸など）とホスフィン酸または次亜リン酸塩（例えば次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウムなど）を同時に使用することにより、初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、その結果、半導体のような鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となることを見出した。

【0006】

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 還元剤として第一の還元剤とともに、第二の還元剤としてホスフィン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することを特徴とする無電解銅めっき液。

(2) 前記(1)記載の無電解銅めっき液を用いてめっきを行なうことを特徴とする無電解銅めっき方法。

【発明の効果】

【0007】

無電解銅めっき液に、第一の還元剤とともに第二の還元剤としてホスフィン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することにより、第一の還元剤単独で使用情况よりめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

無電解銅めっき液は、通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、およびpH調整剤等を含んでいる。無電解銅めっき液の還元剤としては、通常ホルマリン、グリオキシル酸等が用いられているが、本発明においては、これらの第一の還元剤とともに第二の還元剤

としてホスフィン酸または次亜リン酸塩を用いる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられる。

#### 【0009】

本発明の無電解銅めっき液は、還元剤として第一の還元剤とともに第二の還元剤としてホスフィン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することにより、第一の還元剤単独で使用情况よりめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となる。ホスフィン酸または次亜リン酸塩は銅上では還元作用を示さないものの、パラジウムなどの触媒金属上では高い還元作用を示すため、触媒金属を介する初期のめっき反応性を高くする効果がある。めっき反応性が高くなることで、より低温でのめっきが可能となり、さらにより低温であることにより、液安定性が増し、また析出する銅の粒子が細かく均一になりやすい。

#### 【0010】

第一の還元剤の濃度は、めっき液中  $0.005 \sim 0.5 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/L}$  がより好ましい。濃度が  $0.005 \text{ mol/L}$  未満であるとめっき反応が起こらず、 $0.5 \text{ mol/L}$  を超えるとめっき液が不安定になり分解する。

ホスフィン酸または次亜リン酸塩の濃度は、めっき液中  $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.005 \sim 0.2 \text{ mol/L}$  がより好ましい。ホスフィン酸または次亜リン酸濃度が、 $0.001 \text{ mol/L}$  未満であると前記の効果が見られなくなり、 $0.5 \text{ mol/L}$  を超えるとめっき液が不安定になり分解する。

#### 【0011】

また、無電解銅めっきのための触媒付与方法としては、これらに限定はされないが、国際公開番号 WO200149898US に示された、金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させて前処理剤を調製し、上記前処理剤で被めっき物を表面処理する方法、特願 2002-120289 に示された、被めっき面上に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の溶液を塗布し、さらにパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法、特願 2003-163105 に示された、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めっき物を表面処理し、該被めっき物を  $200^\circ\text{C}$  以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理する方法などが好ましい。これらの触媒付与方法を用いることにより、めっきの均一性がさらに向上する。

#### 【0012】

本発明の無電解銅めっき液の銅イオン源としては、一般的に用いられている銅イオン源すべてを用いることができ、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等が挙げられる。

また、銅イオンの錯化剤としても、一般的に用いられている錯化剤すべてを用いることができ、例えば、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸等が挙げられる。

#### 【0013】

その他の添加剤として、めっき液に一般的に用いられている添加剤、例えば 2, 2'-ビピリジル、ポリエチレングリコール、フェロシアン化カリウム等を用いることができる。

#### 【0014】

また、本発明の無電解銅めっき液は、 $\text{pH} 10 \sim 14$  で用いることが好ましく、 $\text{pH} 12 \sim 13$  で用いることがより好ましい。 $\text{pH}$  調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等一般的に用いられているものを用いることができる。

また、本発明の銅めっき液は、浴温  $55 \sim 75^\circ\text{C}$  で使用するものが、浴安定性および銅の析出速度の点から好ましい。

#### 【0015】

本発明の無電解銅めっき液を用いてめっきを行う場合、被めっき材をめっき浴中に浸漬する。被めっき材は、前記のような前処理を行い触媒付与したものであることが好ましい。

#### 【実施例】

## 【0016】

スパッタリング法により膜厚 15 nm の窒化タンタルが成膜されたシリコンウェハーに対し、下記の実施例 1～4 および比較例 1～2 に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の外観を目視で確認した。

## 【0017】

## (実施例 1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを、イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を 0.16 重量% 含んだ水溶液に塩化パラジウム水溶液を 50 mg/L になるように添加して調製しためっき前処理剤に 50℃ で 5 分間浸漬処理後、200℃ で 15 分間熱処理し、無電解銅めっきを 60℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、次亜リン酸ナトリウム 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

## 【0018】

## (実施例 2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、グリオキシル酸 0.1 mol/L、ホスフィン酸 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化カリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

## 【0019】

## (実施例 3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、次亜リン酸アンモニウム 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

## 【0020】

## (実施例 4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、グリオキシル酸 0.1 mol/L、次亜リン酸カリウム 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化カリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

## 【0021】

## (比較例 1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全く析出しなかった。

## 【0022】

## (比較例 2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 80℃ で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エ

チレンジアミン四酢酸塩  $0.4 \text{ mol/L}$ 、グリオキシル酸  $0.1 \text{ mol/L}$ 、2, 2'-ビピリジル  $10 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} 12.5$  ( $\text{pH}$ 調整剤: 水酸化カリウム) である。めっき膜は析出が島状で、未析出部分が多く見られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上等で無電解銅めっきを行う際に、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供することを目的とする。

【解決手段】 還元剤として第一の還元剤と、ホスフィン酸または次亜リン酸塩を同時に使用する無電解銅めっき液。第一の還元剤としては、ホルマリン、グリオキシル酸等が挙げられ、次亜リン酸塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられる。第一の還元剤の濃度はめっき液中、 $0.005 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ が好ましく、ホスフィン酸または次亜リン酸塩の濃度はめっき液中、 $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ が好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-357993
受付番号	50301728590
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月17日

特願 2 0 0 3 - 3 5 7 9 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 1 0 0 7 8 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 8 月 2 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社日鉱マテリアルズ